

Синтез и применение полифторированных ингибиторов коррозии

Остроухова О.И.,* Прокин Е.В., Безматерных М.А., Мокрушин В.С., Иванов М.Г.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», ул. Мира, 19, Екатеринбург. Факс: 343 375 4135; тел: 343 375 4888; E-mail: Ostroukhova@el.ru

В настоящее время актуальной остается проблема защиты металлов от коррозии. Коррозия металлов – самопроизвольное разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней (коррозионной) средой. Коррозионные исследования сводятся к поиску различных ингибиторов коррозии.

Введение

Значение коррозионных исследований определяется двумя аспектами. Экономический аспект – имеет целью уменьшение материальных потерь в результате коррозии трубопроводов, сосудов под давлением, котлов, теплообменного оборудования, резервуаров (баков), деталей машин, судов, мостов, морских конструкций. Второй аспект – повышение надежности оборудования, которое в результате коррозии может разрушаться с катастрофическими последствиями, например сосуды высокого давления, паровые котлы, металлические контейнеры для токсичных материалов, лопасти и роторы турбин, мосты, детали самолетов и автономные автоматизированные механизмы.

Ингибиторы коррозии (ИК) – это химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента¹.

Действие ингибиторов коррозии обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Защитные слои, создаваемые ингибиторами коррозии, всегда тоньше наносимых покрытий. Ингибиторы коррозии могут действовать двумя путями: уменьшать площадь активной поверхности или изменять энергию активации коррозионного процесса. Многие органические соединения способны замедлить коррозию металла. Органические соединения представляют собой ингибиторы смешанного действия, т.е. они воздействуют на скорость как катодной, так и анодной реакций. Органические ингибиторы коррозии адсорбируются только на поверхности металла. Продукты коррозии их не адсорбируют. Поэтому эти ингибиторы применяют при кислотном травлении металлов для очистки последних от ржавчины, окалин и накипи. Органическими ингибиторами коррозии чаще всего бывают алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода².

Известно, что амины обладают способностью адсорбироваться на медесодержащих поверхностях. Этот факт позволяет разрабатывать методы синтеза антикоррозионных покрытий на основе аминов.

Результаты и обсуждение

В данной работе были синтезированы 2 продукта, проявляющие антикоррозионную активность (схема 1):

Для получения полифторалкилметиленоксиэтилен амина **A** на первой стадии необходимо получить

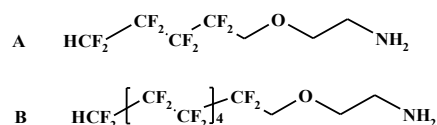


Схема 1. Получение полифторированного эфира

полифторированный эфир. Исходным продуктом является спирт-теломер **1**, который взаимодействует с этиленхлоргидрином **2**, давая полифторированный эфир **3** (схема 2).

Строение данного вещества было подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H. На спектре ЯМР ¹H

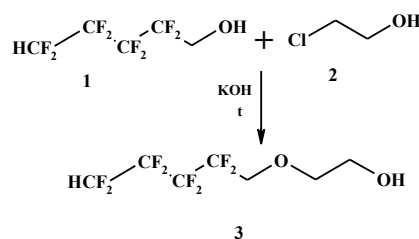


Схема 2. Получение полифторированного эфира

сигнал протона, связанного с CF₂-группой находится в области 6,63-6,89 м.д. в виде триплета триплетов с КССВ 5,77 и 50,7. Характерный сигнал дают протоны метиленовой группы, связанной с CF₂-группой при 4,06 м.д. с КССВ 14,31.

Следующим этапом работы является получение галогенпроизводного, в частности бромного производного **4**. К эфиру **3** при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям трехбромистый фосфор PBr₃ (схема 3).

В спектре ЯМР ¹H продукта **4** отсутствует сигнал протона гидроксильной группы при 4,56 м.д. и сигнал протонов метиленовой группы, связанной с атомом брома, сдвигается из области 3,70 м.д. в

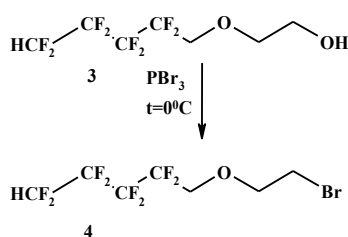


Схема 3. Получение бромпроизводного

область 3,47 м.д., мультиплетность сигнала сменяется с мультиплета на триплет.

Одним из методов получения первичных аминов является синтез Габриэля³, в основе метода лежит реакция N-алкилирования фталимида галогенпроизводным. Фталимид **5** превращают в калиевую соль, которую алкилируют соответствующим галогенпроизводным **4** (схема 4).

В спектре ЯМР ¹H продукта **6** появились сигналы

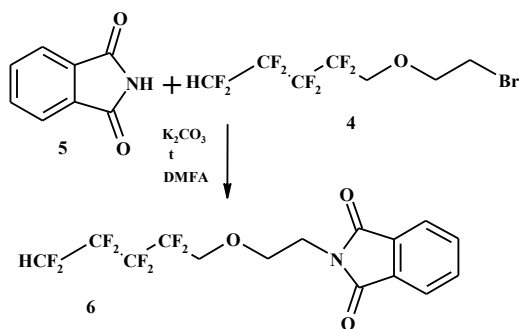


Схема 4. Реакция N-алкилирования

протонов ароматического кольца фталимида в области 7,85 м.д.

Полученный N-алкилфталимид **6** расщепляют при нагревании гидразин гидратом NH₂-NH₂*H₂O (схема 5).

В спектре ЯМР ¹H продукта **7** сигнал протонов метиленовой группы, связанной с аминогруппой

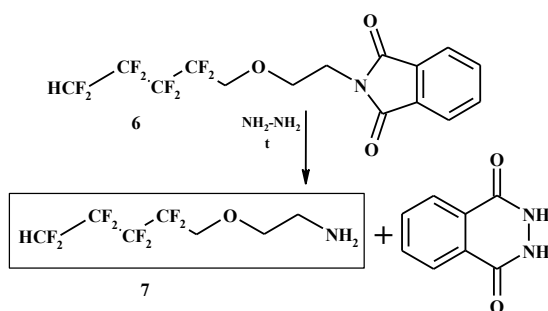


Схема 5. Получение полифторированного амина

сдвигается в область 2,82 м.д. и представлен в виде мультиплета, а сигнал протонов аминогруппы представлен в виде уширенного синглета и расположен при 2,00 м.д. При снятии спектра с добавлением кислоты сигнал протонов аминогруппы исчезает. Данные масс-спектрометрии также подтверждают строение продукта **7**.

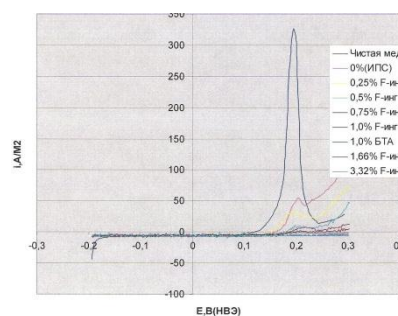


Рис. 1. Поляризационные кривые для меди в 0,5 М NaCl. Ингибитор А

По той же методике был получен полифторированный амин **В**, строение его также было доказано спектроскопическими методами.

Полученный продукт испытывают в качестве адсорбционного ингибитора коррозии меди. Полезным качеством меди является ее высокая теплопроводность. Это позволяет применять её в различных теплоотводных устройствах, теплообменниках, к числу которых относятся и широко известные радиаторы охлаждения, кондиционирования и отопления. Образующиеся на поверхности меди продукты коррозии мешают эффективной теплопередаче, следовательно необходима эффективная защита от коррозии.

Известно, что при введении в растворы электролитов, содержащих добавки азотсодержащих гетероциклических соединений

ряда триазола поверхностно-неактивного деполаризатора ионов [Cu⁺] и [Cu²⁺] наблюдается вхождение катиона металла в адсорбционный слой органического вещества вследствие химического взаимодействия ионов с адсорбатом. Поэтому производные ряда триазола являются эффективными ингибиторами коррозии меди в различных средах.

Одним из наиболее эффективных ингибиторов коррозии меди в различных средах является бензотриазол (БТА). В отличие от других ингибиторов БТА мгновенно пассивирует медь, образуя нерастворимый в воде и органических растворителях устойчивый пассивный слой. Причем защитный эффект приобретает прямым погружением меди в раствор БТА в воде или другом органическом растворителе, а толщина полимерной пленки (по разным оценкам) колеблется от 1400 нм до 100 нм.

Механизм действия бензотриазола заключается в торможении анодного растворения меди и снижении скорости ионизации кислорода. Торможение анодного растворения меди связано с образованием на поверхности меди тонкой, плотно сцепленной фазовой пленки комплексного соединения бензотриазола с ионами меди, снижение же скорости ионизации кислорода обуславливается присутствием на поверхности адсорбционных пленок ингибитора.

Для ускоренной оценки действия ингибирующих композиций и оптимизации состава консервационного покрытия использовался метод снятия поляризационных кривых на неподвижном медном электроде. Поляризационные кривые для

меди, предварительно обработанной в растворах изопропанола с различным содержанием полифторированного ингибитора **A** представлены на рис. 1.

Поляризационные кривые для меди с различным содержанием полифторированного ингибитора **B** изображены на рис.2.

Как видно из рисунков, величина предельного тока анодного растворения меди при окунании образца в

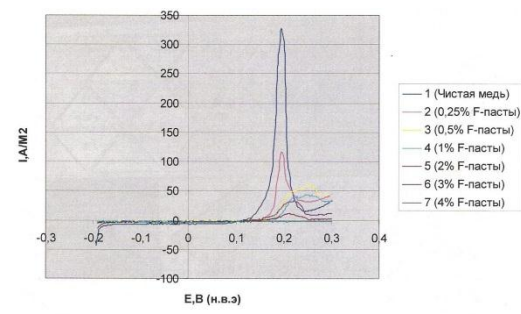


Рис.2. Поляризационные кривые для меди в 0,5 М NaCl. Ингибитор В

раствор ингибитора зависит от концентрации ингибиторов **A** и **B**. Из приведенных выше данных следует, что максимальный ток анодного растворения меди на поляризационных кривых уменьшается с повышением концентрации ингибиторов. Анализ поляризационных кривых (рис.1-2) показывает, что на чистой меди максимальный ток анодного растворения меди достигает 300-320 А/м², причем на анодном участке поляризационной кривой при потенциалах около +0,18-019В медный электрод начинает переходить в пассивное состояние. При нанесении на металлическую поверхность меди защитной пленки ингибиторов из неводных растворов (ИПС)

наблюдается снижение максимума тока на поляризационной кривой, что свидетельствует о замедлении скорости анодного растворения меди и торможении анодной реакции.

Однако только характер поляризационных кривых не позволяет однозначно судить о влиянии ингибитора на коррозионную стойкость меди в атмосферных условиях. Поэтому в дополнение к электрохимическим измерениям были проведены натурные коррозионные испытания образцов медной катанки в закрытых эксикаторах при ежедневном их опрыскивании.

Результаты электрохимических измерений согласуются с данными коррозионных испытаний. Скорость коррозии меди при ежедневном опрыскивании образцов раствором хлорида натрия зависит от наличия на поверхности меди ингибирующей композиции и времени выдержки образцов в эксикаторе.

Из исследованных составов ингибирующих композиций лучшие результаты (до 10 суток) были достигнуты для 4%-ного раствора ингибирующей композиции на основе ингибитора **A** (1% по бензотриазолу). Коррозионные испытания ингибирующей композиции на основе ингибитора **B** не проводились.

Библиографический список

- 1 Розенфельд И.Л. *Ингибиторы коррозии*. М, 1977.76 с.
- 2 Григорьев В.П. // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. Т. 6. С.66.
- 3 Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. *Органическая химия, Основной курс*. М.: Дрофа, 2008. Т.1. 489 с.
- 4 Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов М. А., *Коррозия и защита металлов*. М., 1981.232 с.